Einwirkung von Phtalylchlorid
und
Phtalsäureanhydrid auf Basen.

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung der Doktorwürde
der
hohen philosophischen Fakultät
der
Friedrich-Alexanders-Universität Erlangen
vorgelegt von
Carl Wacker
aus Ulm.

Erlangen.
K. b. Hofbuchdruckerei von Aug. Vollrath.
1894.

Mit Genehmigung der philosophischen Fakultät gedruckt.

Referent: Prof. Dr. Beckmann.

Promotionsprüfung: 30. Juli 1894.

Meinen lieben Eltern

in

Dankbarkeit gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41535724_0218

Über die Einwirkung von Phtalylchlorid und Phtalsäureanhydrid auf Basen.

Über die Einwirkung von Säurechloriden, Säuren und Säureanhydrid auf primäre, secundäre und tertiäre Amine wurde in den letzten Jahren sehr viel gearbeitet. So liess R. Berendt[1]) Sulfurylchlorid auf secundäre Amine einwirken und fand, dass auf secundäre aromatische Aminbasen Sulfurylchlorid nur chlorierend einwirkt, auf secundäre Aminbasen der Fettreihe dagegen in der Art, dass entweder Sulfamide von der Formel $SO_2(NR_2)_2$ entstehen oder Amidosulfurylchloride von der Formel $SO_2Cl \cdot NR_2$, je nachdem die freien Aminbasen oder deren Chlorhydrate angewendet wurden. Die Amidosulfurylchloride gehen dann bei Behandlung mit den freien Aminbasen in Sulfamide über. P. v. Romburgh[2]) erwähnt, dass aus der Einwirkung von α-Dinitrochlorbenzol und Methylamin oder Äthylamin Verbindungen entstehen, welche zur Charakterisierung der Basen benützt werden können.

Über Kondensationsversuche tertiärer aromatischer Basen berichtet O. Fischer[3]). Lässt man Phtalylchlorid auf Dimethylanilin einwirken und löst den Rückstand in Essigsäure, so fallen die Basen mit Alkali

[1]) Berichte der chem. Gesellsch. XVII, 9 c.
[2]) Berichte der chem. Gesellsch. XVIII, 539 R.
[3]) Berichte der chem. Gesellsch. XII, 1693.

aus. Diese Basen werden in wenig Benzol gelöst und mit Ligroïn ausgefällt, die Mutterlauge wird verdampft und das zurückbleibende Öl an einem kühlen Orte stehen gelassen, sodann krystallisiert das Phtaleïn aus.

Als Beitrag zum Studium zweibasiger Säuren teilt Auger[1]) mit, dass durch Einwirken von Phtalylchlorid und Phtalsäureanhydrid auf wässrigen Ammoniak phtalaminsaures Ammon erhalten wird. Löst man dies in der zehnfachen Menge Wasser und fügt ein Molekül Salzsäure zu, so erhält man Phtalaminsäure. Diese Phtalaminsäure, auf 140° erhitzt, geht in Phtalimid über.

Über die Trennung von primären, secundären und tertiären Aminen vermittelst Phenylsulfochlorid in alkalischer Lösung berichtet O. Hinsberg.[2]) Auf tertiäre Amine wirkt Phenylsulfochlorid nicht ein, die secundären Amine sind in Säuren und Alkalien unlöslich, indem sie feste oder ölige Phenylsulfamide bilden. Die primären Amine sowohl der Fettreihe als auch der aromatischen Reihe bilden Sulfonamide und sind in überschüssiger Kalilauge sehr leicht löslich. Sie werden aus der alkalischen Lösung durch Versetzen mit Salzsäure, meistens in fester krystallinischer Form, ausgefällt. W. Markwald[3]) liess Phosgen auf organische Basen in Benzollösung unter Zusatz von Kalilauge einwirken und gewann auf diese Art leicht die sonst schwerer darstellbaren symmetrisch substituierten Harnstoffe. Michaelis und Godchaux[4]) erhielten bei Einwirkung von Thionylchlorid auf secundäre aromatische Amine die Thionylsubstitutionsprodukte. Z. B. gibt Thionylchlorid mit Monomethylanilin in grosser Verdünnung bei Gegenwart von Chloraluminum Thionyl-

[1]) Berichte d. chem. Ges. XVI, 612.
[2]) Ber. d. chem. Ges. XXIII, 2962.
[3]) Ber. d. chem. Ges. XXIII, 3207.
[4]) Ber. d. chem. Ges. XXIII, 3019.

monomethylanilin. Lässt man Selenylchlorid auf tertiäre Amine einwirken, so erhält man nach Godchaux[1]) das Selenylprodukt. Durch Einwirkung von Zinkalkylen auf Dimethylamidophosphenylchlorid wurden nach Michaelis und Schenk[2]) verschiedene tertiäre Phosphine bereitet. Michaelis und Rabinerson[3]) berichten, dass Arsenchlorür ebenso auf tertiäre aromatische Amine wirke, und zwar reagiere das genannte Chlorid noch besser als das Phosphoroxychlorid. Auch Metaphosphorsäure reagiert nach Schlömann[4]) mit organischen Basen. Es kann darnach Metaphosphorsäure als ein spezifisches Fällungsmittel für primäre Aminbasen und Diamine angesehen werden. Secundäre und tertiäre Amine werden dagegen von Metaphosphorsäure nicht gefällt. Als A. Trillat[5]) Formaldehyd auf die wässrige nicht saure Lösung von primären und secundären Aminen einwirken liess, erhielt er Kondensationsprodukte der allgemeinen Formel $RN = CH_2$ aus den primären und aus den secundären Aminen $R — N — CH_2 — N — R$. Auf diesem Wege gelang die Darstellung des Anhydroderivats von Phenylhydrazin, Methylamin und anderer Amine.

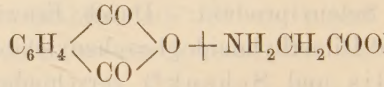
Piutti[6]) lässt Phtalsäureanhydrid mit Amiden und Amidophenolen zusammenschmelzen und erhält die Phtalimide.

Beim Zusammenschmelzen von zwei Gewichtsteilen Phtalsäureanhydrid mit einem Gewichtsteil Glycocoll beobachtete E. Drechsel, wie Reese[7]) berichtet, dass Kondensation beider unter Wasseraustritt stattfand und

---

[1]) Ber. d. ch. Ges. XXIV, 765.
[2]) Ber. d. ch. Ges. XXIV, 41c.
[3]) Ber. d. ch. Ges. XXV, 740c.
[4]) Ber. d. ch. Ges. XXVI, 102c.
[5]) Ber. d. ch. Ges. XXVI, 779c.
[6]) Ber. d. ch. Ges. XIX, 696.
[7]) Annal. d. Chem. 242, 1.

so Phtalylamidoessigsäure gebildet wurde nach der Formel

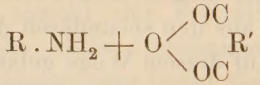


$$C_6H_4C_2O_2NCH_2COOH + H_2O.$$

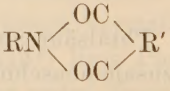
Bei längerem Kochen mit starken Mineralsäuren zerfällt das Phtalylglycocoll durch Wasseraufnahme in Phtalsäure und Glycocoll.

Einwirkung von Phtalylchlorid und Phtalsäureanhydrid auf Basen.

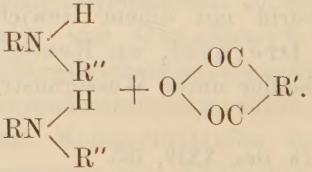
Aus den bisherigen Arbeiten über Einwirkung von Säureanhydrid auf Aminbasen geht hervor, dass z. B. Phtalsäureanhydrid mit einem Molekül einer primären Aminbase nach dem Schema



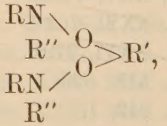
reagiert und unter Wasseraustritt sich



bildet. Bei secundären Aminen müssen zwei Moleküle in Aktion treten



Es ergaben sich Körper von der Konstitution



während auf tertiäre Amine Phtalsäureanhydrid nicht einwirkte ebenso wie Phtalylchlorid.

Anders liegt jedoch die Sache, wie meine Versuche darthun werden, bei Einwirkung von Phtalylchlorid auf primäre Amine. Lässt man Phtalylchlorid auf primäre Amine einwirken, so treten im Gegensatz zu Phtalsäureanhydrid meistens 2 Moleküle des Amins in Reaktion nach folgender Gleichung:

$$\begin{matrix}RNH_2\\RNH_2\end{matrix} + \begin{matrix}ClOC\\ClOC\end{matrix}\!>\!R' = \begin{matrix}H\\RN\diagdown OC\\RN\diagup OC\\H\end{matrix}\!>\!R'.$$

Beim Erhitzen geben diese Körper leicht ein Molekül des Amins ab und geben Phtalimide.

Einwirkung von Phtalylchlorid.

A. Auf Amine der Methanreihe.

I. Auf Methylamin.

Bringt man zu einer stark alkalischen (KOH) Lösung von Methylamin die molekulare Menge Phtalylchlorid und schüttelt 15 Minuten, so tritt eine starke Erwärmung ein ohne Abscheidung eines Körpers; schüttelt man die alkalische Lösung mit Äther aus, so nimmt derselbe nichts auf. Säuert man die Lauge mit Salzsäure an, so tritt weder Trübung ein noch fällt zunächst etwas aus; auch Äther extrahiert aus der sauern Lösung nur Spuren eines Körpers. Lässt man jedoch die saure Lösung stehen, so schiessen über Nacht prachtvolle grosse Krystalle aus, die in Wasser und Alkohol löslich, in Äther jedoch unlöslich sind; in Natriumcarbonatlösung lösen sich die Krystalle sehr leicht.

Der Analyse und Molekulargewichtsbestimmung nach ist der Körper Methylphtalaminsäure

$$C_6H_4\!<\!\begin{matrix}CO-NHCH_3\\COOH.\end{matrix}$$

Durch die Stickstoffbestimmung wurde gefunden: bei 0,164 angew. Substanz, 735 mm Druck und 18° C., 11,7 cbcm N = 7,96% N, auf obige Formel berechnet 7,82% N.

Die Kohlenwasserstoffanalyse ergab aus angew. Substanz 0,15:

H_2O 0,082 = 6,06% H,
CO_2 0,3347 = 60,85% C,

für obige Formel berechnet gibt:

C = 60,33%,	gefunden:	60,85%	C,
H = 5,03%,		6,06%	H,
N = 7,82%,		7,96%	N.

Molekulargewichtsbestimmung in Phenol.

Phenol 16,5.	A. 2,720.	K. 70.		
g_I. 0,234	A_I. 2,130	= 160	Mol.-Gew.	
g_{II}. 0,353	A_{II}. 1,845	= 171	„	
g_{III}. 0,452.	A_{III}. 1,59	= 174	„	

Berechnetes Molekulargewicht 179.

Diesen Körper krystallisiert man am besten nicht um; die Krystalle zeigen mit Wasser und Alkohol gewaschen den Schmelzpunkt 142° — 143°; nach einmaligem Umkrystallisieren aus heissem Alkohol geht der Schmelzpunkt auf 139° — 141°, nach zweimaligem auf 137° — 141° zurück, was seine Erklärung in der leichten Abspaltung von Wasser findet. Dieser Körper gibt schon an der Luft Wasser ab, und dadurch geht der Schmelzpunkt langsam zurück.

Diese Methylphtalaminsäure wurde nun 10 Minuten lang im Ölbade auf 150° erhitzt; dabei tritt sofort lebhafte Reaktion ein, der Körper schäumt auf; indem Wasser austritt, resultiert ein in Äther leicht löslicher Körper vom Schmelzpunkt 132°.

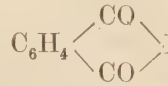
Da ich vermutete, dieser Körper könnte Phtalsäureanhydrid sein, welches bei 128° schmilzt, schmolz

ich beide zusammen und fand den Schmelzpunkt 96° — 99°; demnach ist dieser Körper nicht Phtalsäureanhydrid.

Die Stickstoffbestimmung ergab bei 0,103 g angewandter Substanz, 734 mm Druck und 19° C.

8,4 cbcm N = 9,04 % N.

Demnach ist dieser Körper Methylphtalimid



Der berechnete Stickstoffgehalt ist 8,91 %,
der gefundene 9,04 %.

Löst man dieses Methylphtalimid heiss in Kalilauge, versetzt die warme Lösung mit HCl bis zur schwachen sauren Reaktion und lässt über Nacht stehen, so krystallisieren wieder die prachtvollen Krystalle der Methylphtalaminsäure vom Smpt. 143° aus; dass es wieder Methylphtalaminsäure ist, wurde durch Zusammenschmelzen bewiesen.

II. Äthylamin.

Wird Äthylamin auf ganz dieselbe Weise mit Phtalylchlorid in alkalischer Lösung behandelt, so scheidet sich ebenfalls kein Körper ab, ebenso kann durch Äther nichts ausgeschüttelt werden. Nach dem Ansäuern mit Salzsäure krystallisiert aus der Mutterlauge ein bei 145° — 146° schmelzender Körper aus, welcher nur 3° höher als Methylphtalaminsäure (143°) schmilzt. Die beiden zusammengeschmolzen gaben den Schmelzpunkt 128°. Die Analyse des bei 146° schmelzenden Körpers ergab (angewandte Substanz 0,2835 g):

Gefunden: H_2O 0,0153 = 5,992 % H,
CO_2 0,6455 = 62,05 % C.

Stickstoffbestimmung: Angew. Substanz 0,2475 g bei 738 mm Druck, 17° C. gab 16,2 cbcm N = 7,33 % N.

Auf die Formel der Äthyphtalaminsäure berechnet

$$C_6H_4\begin{cases}CO-NH-C_2H_5\\CO-OH\end{cases}$$

gibt C = 62,18 %, gefunden: C = 62,05 %,
H = 5,7 %, H = 5,99 %,
N = 7,25 %, N = 7,33 %.

Erhitzt man die Äthylphtalaminsäure einige Minuten im Ölbad auf 150°, so tritt lebhafte Reaktion ein (es setzen sich Wassertropfen an den Gefässwänden an), und es resultiert ein Körper, der bei 65° — 74° schmilzt und Äthylphtalimid ist.

$$C_6H_4\begin{cases}CONHC_2H_5\\COOH\end{cases} - H_2O = C_6H_4\begin{cases}CO\\CO\end{cases}NC_2H_5.$$

Wird dieser Körper aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, so erhält man den glatten Schmelzpunkt 79° — 80°.

Die Stickstoffbestimmung ergab: angewandte Substanz 0,156 = 11,4 cbcm N bei 16° C. u. 732 mm Druck = 8,26 % N, berechnet nach der Formel:

$$C_6H_4\begin{cases}CO\\CN\end{cases}N-C_2H_5 = 8{,}0\,\%\ N.$$

Behandelt man den bei 79° schmelzenden Körper mit warmer Kalilauge bis zur Lösung, säuert mit Salzsäure an, so fällt über Nacht die Äthylaminsäure vom Schmelzpunkt 145° aus.

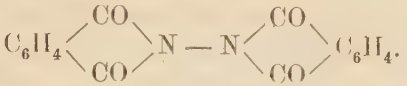
III. Hydrazinsulfat.

Versetzt man Hydrazinsulfat in alkalischer Lösung mit Phtalylchlorid, so scheidet sich beim Schütteln ein gelblicher Körper aus, welcher weder in Äther noch Alkohol oder Benzol löslich ist, dagegen löst er sich in heissem Eisessig und scheidet sich daraus beim Erkalten wieder aus.

Da sich Phtalylchlorid mit Hydrazinsulfat sehr stark erhitzt und dadurch die Zersetzung einer sich gebildeten Verbindung herbeigeführt werden könnte, so muss während der Reaktion immer gut gekühlt werden. Wäscht man den ausgeschiedenen Körper mit Petroläther, so wird er weiss und schmilzt bei 290° — 295°.

Die Analyse ergab bei 0,1594 angew. Substanz 0,0455 H_2O = 3,16% H und 0,383 CO_2 = 65,52% C; Stickstoffbestimmung angewandter Substanz 0,128 ergab 11,2 cbcm N bei 741 mm Druck und 18° C. = 9,84% N.

Nach dieser Analyse müssen zwei Phtalsäurereste eingetreten sein, und dem Körper dürfte wohl folgende Konstitutionsformel zukommen:



Berechnet:	Gefunden:
C = 65,75%,	C = 65,52%,
H = 3,04%,	H = 3,16%,
N = 9,58%.	N = 9,84%.

B. Auf Amine der Benzolreihe.

I. Auf Benzilamin.

Ein anderes Verhalten als Methylamin und Äthylamin zeigte Benzilamin beim Behandeln mit Phtalylchlorid in alkalischer Lösung. Während die beiden ersteren nach Einwirkung des Phtalylchlorids keinen mit Äther ausziehbaren Körper ergaben, sondern erst nach dem Ansäuern mit Salzsäure Methyl- resp. Äthylphtalaminsäure ergaben, liess sich, wenn man Benzilamin mit Phtalylchlorid behandelte, ein Körper durch Äther ausziehen, welcher den Schmelzpunkt 180° zeigte. Derselbe wurde aus heissem Alkohol umkrystallisiert

und ist in Benzol unlöslich. Nach der Analyse besitzt er die Formel:

$$C_6H_4 \begin{cases} CO - NHCH_2C_6H_5 \\ CO - NHCH_2C_6H_5. \end{cases}$$

Angew. Substanz 0,1765, gef. H_2O 0,09645 = 6,07 % H; CO_2 0,4955 = 76,569 % C.

Stickstoffbestimmung: angew. Substanz 0,160 g = 11,8 cbcm N bei 733 mm Druck und 16° C = 8,28 % N.

Die Formel berechnet, gibt:

	Gefunden:
C = 76,7 %,	C = 76,569 %,
H = 5,78 %,	H = 6,07 %,
N = 8,14 %.	N = 8,28 %.

Die mit Äther ausgeschüttelte Mutterlauge wurde mit Salzsäure angesäuert, und es schied sich über Nacht ein in heissem Äther unlöslicher, im kaltem Alkohol schwer löslicher weisser Körper aus vom Schmpt. 156°. Eine Stickstoffbestimmung ergab bei 0,118 g angew. Substanz 5,8 cbm N bei 740 mm Druck und 15° C. = 5,602 % N.

Nach dieser Bestimmung ist es Benzilphtalaminsäure:

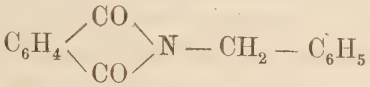
$$C_6H_4 \begin{cases} CO - NH - C_6H_5 - CH_2 \\ CO - OH. \end{cases}$$

Stickstoff berechnet gibt: 5,48 %, gefunden: 5,602 %.

Diese Benzilphtalaminsäure wurde nun im Ölbade 10 Minuten auf 160° — 165° erhitzt, wobei sich Wasser abschied und ein in Äther und heissem Alkohol leicht löslicher Körper zurückblieb, welcher den Schmelzpunkt 114° — 115° hatte und mit Benzol und kaltem Alkohol gewaschen den Sm. nicht änderte. Dieser Körper ist Benzilphtalimid.

Stickstoffbestimmung: angew. Substanz 0,13505 = 7,3 cbcm N bei 738 mm Druck und 16° C. = 6,12 % N.

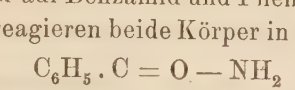
Auf die Formel berechnet:



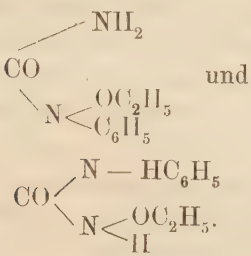
gibt: 5,907 %, gefunden: 6,12 % N.

II. Benzamid und III. Phenylurethan.

Von einigem Interesse war es, zu erfahren, wie Phtalylchlorid auf Benzamid und Phenylurethan reagierte. Bekanntlich reagieren beide Körper in tautomeren Formen.



und

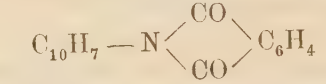


Trat der Phtalylrest ein, so war es vielleicht möglich, durch nachherige Spaltung des erst entstandenen Körpers über die Konstitution des Benzamids resp. des Phenylurethans zu entscheiden. Bei den angestellten Versuchen musste leider konstatiert werden, dass Phtalylchlorid nicht einwirkt.

IV. α-Naphtylamin.

Lässt man auf α-Naphtylamin in alkalischer Lösung Phtalylchlorid einwirken, so erhält man einen gelben, in heissem Äther und Alkohol unlöslichen Körper, welcher nach dem Auswaschen mit Wasser und Kochen mit Benzol, in welchem er auch unlöslich ist, weiss wird und bei 194° — 195° schmilzt. Dieser Körper ist in

heissem Eisessig löslich, woraus er beim Erkalten auskrystallisiert. Die Stickstoffbestimmung ergab, angew. Substanz 0,2695 bei 745 mm Druck und 19° C. Temp., 13,0 cbcm N = 5,433 % N; berechnet auf die Formel:



gibt: 5,166 % N, gefunden: 5,433 %.

V. β-Naphtylamin.

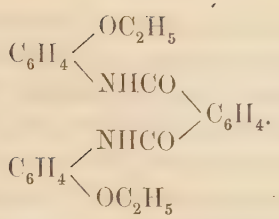
β-Naphtylamin ebenso mit Phtalylchlorid behandelt und zur Reinigung mit Benzol gekocht, gibt einen in Alkohol und Äther auch beim Kochen unlöslichen Körper, welcher in Eisessig nur sehr schwer löslich ist und bei 195° — 196° schmilzt. Die Stickstoffbestimmung ergab bei 0,279 angew. Substanz 13,2 cbcm N unter 744 mm Druck und 20° C. = 5,294 % N, auf obige Formel berechnet = 5,166 % N.

Der α- und β-Naphtylaminkörper sind wohl isomer aber nicht identisch, da sie beim Zusammenschmelzen den Schmelzpunkt 178 ergeben.

Bei α- und β-Naphtylamin tritt ausnahmsweise 1 Molekül Phtalylchlorid und 1 Molekül Naphtylamin zusammen.

VI. Phenetidin.

Lässt man Phtalylchlorid in alkalischer Lösung auf Phenetidin in der Kälte einwirken und kocht den ausgefallenen Körper mit Wasser und Benzol, so schmilzt derselbe bei 176° — 177°. Er ist beim Erhitzen in Alkohol löslich und fällt beim Erkalten wieder krystallinisch aus, in Äther ist er auch beim Kochen nicht löslich. Bei Anwendung von 0,254 g Substanz unter 741 mm Druck und bei 24° C. erhält man 16,5 cbcm = 7,06 % N, auf die Formel:



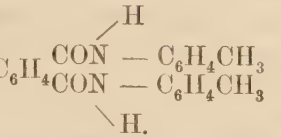
berechnet gibt 6,93 % N, gefunden 7,06 % N.

VII. o-Toluidin.

Zwei Moleküle Orthotoluidin wurden in alkalischer Lösung mit einem Molekül Phtalylchlorid unter immerwährender Kühlung geschüttelt; es bilden sich gelbliche Krystallmassen, welche nach dem Abwaschen mit KOH-haltigem Wasser und nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol schön seidenglänzende Krystalle vom Sm. 206° ergeben. Dieselben sind aus ihrer Alkohollösung leicht mit Wasser, schwieriger mit Äther auszufällen; wenn man bei der Darstellung dieses sowie auch sämtlicher Toluidinkörper nicht sorgfältig auf immerwährende Kühlung achtet, so erhält man ein Gemisch von dem bei 206° schmelzenden Körper und dem unten beschriebenen Tolylphtalimid, welche beiden Körper sich nur sehr schwer durch Umkrystallisieren trennen lassen.

Die Analyse des bei 206° schmelzenden Körpers ergab bei angewandter Substanz 0,156 g = CO_2 0,4365 und H_2O 0,0835 = 76,31 % C und 5,94 % H. Stickstoffbestimmung: angew. Substanz 0,155 = 11,6 cbcm bei 19° C. und 739 mm Druck = 8,35 % N.

Dies gibt die Formel:



Berechnet:	Gefunden:
C = 76,74 %,	C = 76,31 %,
H = 5,78 %,	H = 5,94 %,
N = 8,11 %.	N = 8,35 %.

Wird nun der bei 206° schmelzende Körper im geschlossenen Rohr auf 180° — 200° zwei Stunden lang erhitzt, so scheidet sich Orthotoluidin ab, und es entsteht nach dem Umkrystallisieren aus heissem Alkohol ein bei 180° schmelzender Körper. Es geht hierbei eine Abspaltung von Wasserstoff vor sich, indem das austretende Orthotoluidin allen an N gebundenen Wasserstoff an sich nimmt und o-Tolylphtalimid bildet nach der Formel:

$$C_6H_4\begin{<}\begin{matrix}CO-NH-C_6H_4-CH_3\\CO-NH-C_6H_4-CH_3\end{matrix} =$$

$$C_6H_4\begin{<}\begin{matrix}NH_2\\CH_3\end{matrix} + C_6H_4\begin{<}\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\!\!>N-C_6H_4-CH_3.$$

Dass der entstandene Körper Tolylphtalimid ist, wurde dadurch bewiesen, dass er sich mit dem aus Phtalsäureanhydrid und o-Toluidin bereiteten Tolylphtalimid als identisch zeigte.

VIII. Paratoluidin.

Werden nun zwei Moleküle Paratoluidin und ein Molekül Phtalylchlorid auf dieselbe Weise in alkalischer Flüssigkeit behandelt, so entsteht ein gelblicher Körper, welcher nach dem Absaugen und Auswaschen mit Wasser und Trocknen auf dem Thonteller nicht ganz glatt bei 165° schmilzt.

Wird dieser Körper nun öfteremal aus absolutem Alkohol umkrystallisiert, so steigt der Schmelzpunkt bis auf 205° — 207°.

Eine Stickstoffbestimmung desselben ergab bei 0,14 g angew. Substanz, 735 mm Druck und 11° C. 10,8 cbcm N = 8,9% N.

Auf die Formel

$$C_6H_4\begin{<}\begin{matrix}CO-NH-C_6H_4-CH_3\\CO-NH-C_6H_4-CH_3\end{matrix}$$

berechnet gibt 8,11% N, gefunden 8,9%.

Dieser p-Toluidinkörper ist mit dem o-Toluidinkörper isomer, jedoch nicht identisch, da beide zusammengeschmolzen den Schmelzpunkt 180° haben.

Wird dieser bei 165° schmelzende Körper einige Zeit auf 200° erhitzt, so scheidet sich p-Toluidin ab, welches durch Ausziehen mit salzsäurehaltigem, heissem Wasser entfernt wurde. Der zurückbleibende Körper wurde aus heissem Alkohol umkrystallisiert und schmilzt bei 200° C. Er zeigt sich beim Zusammenschmelzen mit p-Tolylphtalimid identisch. Das p-Tolylphtalimid ist mit dem o-Tolylphtalimid wohl isomer jedoch nicht identisch.

IX. Metatoluidin.

Bei der Einwirkung von einem Molekül Phtalylchlorid auf zwei Moleküle Metatoluidin in alkalischer Lösung und Kälte entsteht ein gelblich gefärbter Körper, welcher nach einmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol, worin er bedeutend schwerer löslich ist als die Ortho- und Paratoluidinverbindung, mit welchen dieser Körper nicht identisch ist, da er mit Orthotoluidinkörper bei 187°, mit dem p-Toluidinkörper zusammen bei 185° schmilzt, jedoch sind alle drei der Analyse nach isomer, ein in Nadeln krystallisierendes Produkt darstellt.

Eine Stickstoffbestimmung ergab bei 0,1904 g angewandter Substanz 14 cbcm N bei 735 mm Druck und 12° C., was 8,48% N entspricht.

Auf die Formel

$$C_6H_4 \begin{cases} CO - NH - C_6H_4 - CH_3 \\ CO - NH - C_6H_4 - CH_3 \end{cases}$$

berechnet, ergibt es 8,11% N, gefunden 8,48% N.

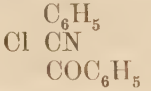
Erhitzt man diesen Körper eine bis zwei Stunden im geschlossenen Rohr auf 180°, so spaltet sich m-Toluidin ab, und es bleibt ein krystallinischer Körper zurück, welcher nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus heissem Alkohol in Blättchen vom Sm. 175° krystallisiert.

Das aus Phtalsäureanhydrid mit m-Toluidin durch Zusammenschmelzen molekularer Mengen bereitete m-Tolylphtalimid zeigt sich sowohl beim Zusammenschmelzen als auch durch den Schmelzpunkt mit dem obigen bei 175° schmelzenden Körper identisch.

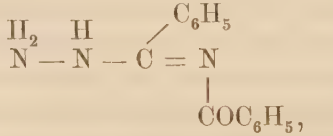
Nach diesen Versuchen treten beim Behandeln des o-, m- und p-Toluidins mit Phtalylchlorid immer zwei Toluidine mit einem Phtalylchlorid zusammen, unter Austritt von HCl. Beim Erhitzen dieser Körper bilden sich die drei isomeren Tolylphtalimide.

Zur Charakterisierung des Hydrazinderivats von Benzoylbenzamidin.

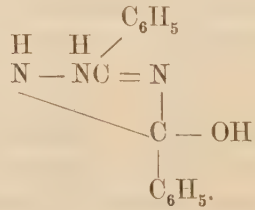
Von Herrn Dr. Sandel ist durch Einwirkung von Hydrazinsulfat auf das Chlorid des Benzilmonoxims



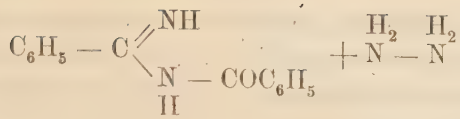
ein Körper von folgender Konstitution erhalten worden:



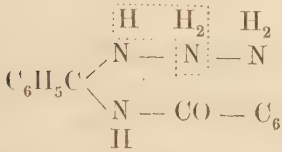
welcher wahrscheinlich durch Aufrichten des doppelt gebundenen O in folgende Formel übergeht:



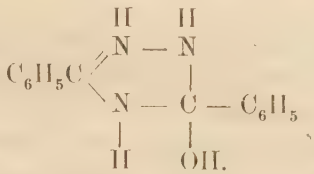
Zu demselben Körper gelangt man auch durch Einwirkung von Hydrazinsulfat auf Benzoylbenzamidin. Der Vorgang dürfte etwa folgender sein, da sich starke Ammoniakentwicklung konstatieren lässt.



Benzoylbenzamidin.



Ebenso wie früher geht Ringbildung vor sich:



Da dieser Körper auf Benzolsulfochlorid reagierte, wurde eine Einwirkung von Phtalsäureanhydrid und Phtalylchlorid versucht. Beide Versuche fielen negativ aus. Hingegen gelang es durch Behandlung des Hydrazinkörpers mit salpetriger Säure, eine Reaktion hervorzubringen.

Der bei 189° schmelzende Hydrazinkörper wurde in Eisessig gelöst und in die Lösung salpetrige Säure in der Kälte eingeleitet. Der entstandene Niederschlag war der unveränderte 189° Körper.

Ebensowenig wirkt salpetrige Säure auf die nicht gekühlte Eisessiglösung ein.

Hierauf behandelte ich den 189° Körper in Ätherlösung, ohne zu kühlen, 10 Minuten mit salpetriger Säure; es krystallisierte nach dem Abdunsten des Äthers ein Körper aus vom Schmelzpunkt 106° — 107°.

Die Verbrennung ergab: angew. Substanz 0,182 = H_2O 0,0855 = 5,219 % H; CO_2 0,371 = 55,59 % C.

I. Stickstoffbestimmung: angew. Substanz 0,1355 bei 738 mm Druck u. 16,5° C. = 19,6 cbcm = 16,29 % N.

II. Stickstoffbestimmung: 0,1365 Subst., 735 mm Druck und 18° C.

20 cbcm N = 16,35 % N.

Molekulargewichtsbestimmung in Aceton.

G. 18,3.	K. 16,7. A. 2,625.
$g_{I.}$ 0,219	$A_{I.}$ 2,750 = 160.
$g_{II.}$ 0,3875	$A_{II.}$ 2,857 = 159.
$g_{III.}$ 0,5665	$A_{III.}$ 2,951 = 170.

Ein durch Kochen von salzsaurem Phenylhydrazin und Benzoylbenzamidin (molekulare Mengen) in einem Gemisch von gleichen Teilen Alkohol und Wasser, darauf mit Äther aufgenommener Körper bleibt nach dem Verdunsten des Äthers zurück und hat nach dem Trocknen auf dem Thonteller und dem Waschen mit Petroläther den Schmelzpunkt 104°. Erhitzt man ihn auf 106°, so zersetzt er sich.

Dieser bei 104° schmelzende Körper mit der molekularen Menge Phtalsäureanhydrid fünf Minuten lang im Ölbade auf 150° erhitzt, gibt beim Erkalten Krystalle. Diese nun, mit warmem Alkohol aufgenommenen, lösen sich vollständig.

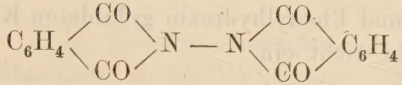
Beim Erkalten scheidet sich ein Körper aus vom Schmelzpunkt 130° — 132°; er ist unverändertes Phtalsäureanhydrid, was sich beim Zusammenschmelzen zeigte. Nach dem Abfiltrieren wurde der Alkohol abgedunstet, und es krystallisierte ein bei 96° — 102° schmelzender Körper aus, welcher mit dem bei 104° schmelzenden Phenylhydrazinkörper zusammengeschmolzen sich als identisch zeigte.

Dieser Körper reagierte auch nicht, nachdem er mit salpetriger Säure behandelt worden war; ebensowenig wirkte Natriumalkoholat auf ihn ein.

Die Ergebnisse vorliegender Arbeit sind folgende:

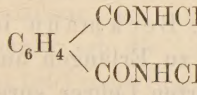
Durch Einwirkung von Phtalylchlorid auf Methyl- und Äthylamin erhält man keinen sich direkt ausscheidenden Körper, sondern erst durch Ansäuren Methyl- resp. Äthylaminsäure, aus dieser durch Erhitzen das Methyl- resp. Äthylphtalimid.

Bei Hydrazinsulfat werden zwei Moleküle Phtalylchlorid verwendet, um den Körper



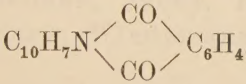
zu bilden.

Bei Benzilamin entsteht aus 1 Molekül Phtalylchlorid und 2 Molekülen Benzilamin der in Äther lösliche Körper

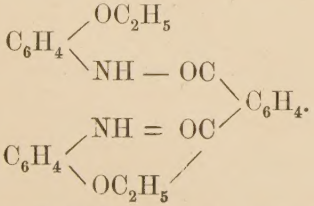


Aus der angesäuerten Mutterlauge erhält man Benzilphtalaminsäure und daraus durch Erhitzen Benzilphtalimid.

α- und β-Naphtylamin bilden mit einem Molekül und einem Molekül Phtalylchlorid den Körper:

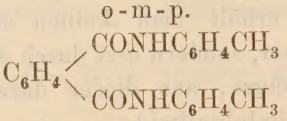


Phenetidin bildet mit zwei Molekülen und 1 Molekül Phtalylchlorid den Körper:



Bei o-m-p-Toluidin treten ebenfalls 2 Moleküle

Toluidin mit 1 Molekül Phtalylchlorid zu folgendem Körper zusammen:



und bilden durch Wasseraustritt o-m-p-Tolylphtalimid.

Auf Phenylurethan, Benzamid und den aus Benzoylbenzamidin und Hydrazinsulfat sowie den aus Benzoylbenzamidin und Phenylhydrazin gebildeten Körper wirkt Phtalylchlorid nicht ein.

Vorstehende Arbeit wurde auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. E. Beckmann im Laboratorium für angewandte Chemie zu Erlangen ausgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer spreche ich für den mir so reichlich erteilten Rat und Beistand meinen aufrichtigen Dank aus.

Lebenslauf.

In Ulm a. D. geboren, besuchte ich von meinem sechsten Lebensjahr ab die Volksschule und das Gymnasium in Ulm; nachdem ich das Zeugnis zum Einjährigen-Dienst erhalten, trat ich zu meinem Vater in die Lehre als Apotheker; nach Beendigung der Lehrzeit diente ich mein Militärjahr unter der Waffe ab und konditionierte alsdann im In- und Auslande. Im Herbste 1889 bezog ich die Universität Würzburg und machte im Herbst 1891 mein Staatsexamen als Apotheker; darauf arbeitete ich bis Sommer-Semester 92 in Chemie weiter und siedelte im S.-S. 92 nach Erlangen über, woselbst ich bis Schluss des S.-S. 1894 im Laboratorium für angewandte Chemie arbeitete.

In Würzburg hörte ich die Professoren E. Fischer, Medicus, Wislicenus, Sachs, Röntgen, in Erlangen E. Beckmann, Wiedemann, Oebbeke und Paal.